

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—197427

⑪ Int. Cl.³
C 08 G 67/02

識別記号

庁内整理番号
8319—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ポリケトンの製造方法

⑯ 特 願 昭59—66024

⑰ 出 願 昭59(1984)4月4日

優先権主張 ⑱ 1983年4月6日 ⑲ オランダ
(NL) ⑳ 8301213㉑ 発 明 者 エイト・ドレント
オランダ国1031シー・エム・ア
ムステルダム・バトホイスウエ

ヒ 3

㉒ 出 願 人 シエル・インターナショナル
・リサーチ・マーチャツピイ・
ペー・ウイ
オランダ国2596エイチ・アール
・ハーグ・カレル・ウアン・ビ
ラントラーセ30

㉓ 代 理 人 弁理士 川原田一穂

明 細 書

1. 発明の名称 ポリケトンの製造方法

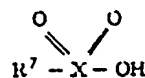
2. 特許請求の範囲

(1) 第 V b 族から選ばれた元素と結合している炭化水素基からなる配位子を含む第 VIII 族金属触媒の存在下で一酸化炭素とアルケン状不飽和炭化水素との混合物を重合することによってポリケトン製造する方法において、パラジウム、コバルトまたはニッケルの化合物、ハロゲン化水素酸でもまたカルボン酸でもないことを条件として、2 よりも小さい pKa を有する酸のアニオン、および一般式 $R^1R^2-M-R-M-R^3R^4$ を有する二座配位子を反応させることによって得られる錯体化合物を触媒として使用することを特徴とする上記製造方法、上記の式において M は銅、銀またはアンチモンを表わし、R は架橋中に少なくとも 2 個の炭素原子を有する二価の有機架橋基を表わし、そしてこれらの炭素原子のいずれも立体障害を引き起こす置換基をもたず、そして R^1, R^2, R^3 および R^4 は同じかまたは異なる炭化水素基である。

(2) アニオンとして、非配位性のアニオンを使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(3) スルホン酸のアニオンまたはルイス酸とブレンステッド酸との相互作用によって生成できる酸のアニオンを使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(2)項記載の製造方法。

(4) 下記の一般式を有する酸のアニオンを使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の製造方法、



この式において、X は硫黄または塩素を表わし、そして X が塩素である場合、 R^7 は酸素を表わし、そして X が硫黄である場合、 R^7 は OH 基または炭化水素基を表わす。

(5) 炭化水素基 R^7 が 1—30 個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルカリール基であることを特徴とする、特許

請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(6) p-トルエンスルホン酸またはトリフルオロメタンスルホン酸のアニオンを使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(4)項または第(5)項記載の製造方法。

(7) 基-R-が基 $-(CR^5R^6)_n$ を表わし、そしてこの式において R^5 および R^6 が水素原子または立体障害を起こさない炭化水素基であり、そしてnが少なくとも2の数である、特許請求の範囲第(1)項ないし第(6)項のうちのいずれかに記載の製造方法。

(8) 炭化水素基 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 が6-14個の炭素原子を有するアリール基であることを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項ないし第(7)項のうちのいずれかに記載の製造方法。

(9) アリール基がフェニル基であることを特徴とする、特許請求の範囲第(8)項記載の製造方法。

04 第VIII族金属化合物/モル当り0.33-3モルの二座配位子を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項ないし第(9)項のうちのいずれかに記載の製造方法。

しかしながら、70バールの圧力下では比較的大量、すなわち35g/gPd/時よりも少ない重合体が生成する。本発明方法においてはそれよりもかなり活性の高い触媒系が使用される。

本発明は、第Vb族から選ばれた元素と結合している炭化水素基からなる配位子を含む第VIII族金属触媒の存在下で一酸化炭素とアルケン状不飽和炭化水素との混合物を重合することによってポリケトンを製造する方法において、パラジウム、コバルトまたはニッケルの化合物、ハロゲン化水素酸でもまたカルボン酸でもないことを条件として、2よりも小さいpKaを有する酸のアニオン、および一般式 $R^1R^2-M-R-M-R^3R^4$ を有する二座配位子を反応させることによって得られる錯体化合物を触媒として使用することを特徴とする上記製造方法を提供し、上記の式においてMは銅、銀またはアンチモンを表わし、Rは架橋中に少なくとも2個の炭素原子を有する二価の有機架橋基を表わし、そしてこれらの炭素原子のいずれも立体障害を引き起こす置換基をもたず、そして R^1 , R^2 ,

04 第VIII族金属化合物/パラジウム化合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項ないし第04項のいずれかに記載の製造方法。

02 二座配位子としてホスフィンを使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項ないし第04項のいずれかに記載の製造方法。

03 アルケン状不飽和炭化水素としてエチレンを使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項ないし第02項のいずれかに記載の製造方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、第Vb族から選ばれた元素と結合している炭化水素基からなる配位子を含む第VIII族金属触媒の存在下で一酸化炭素とアルケン状不飽和炭化水素との混合物を重合することによってポリケトンを製造する方法に関する。

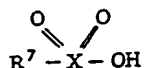
このような方法は米国特許第3,694,412号から公知であり、そこに記載されている触媒は塩化パラジウムまたは塩化ノ-アリルパラジウムと2価のトリヒドロカルビルホスフィン二座配位子、例えばトリフェニルホスフィンとの錯体である。

R^3 および R^4 は同じかまたは異なる炭化水素基である。

本発明方法において使用されるアニオンは、好ましくは非配位性のアニオンであり、それはパラジウムとアニオンとの間に共有結合的な相互作用が少ししかまたは全く起きないことを意味する(英特許第2,058,074号明細書を参照)。このようなアニオンの典型的な例は PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- および $C_2O_4^{2-}$ である。

好ましいアニオンは、例えばスルホン酸のアニオンおよびルイス酸、例えば BF_3 , AsF_5 , SbF_5 , PF_5 , TaF_5 または NbF_5 をブレンステッド酸、例えばハロゲン化水素酸、特にHF、フルオロスルホン酸、硝酸または硫酸と互に作用させることによって、できる限り現場で生成できる酸のアニオンである。後者の型の酸の独特な例はフルオロ珪酸、 $HSbF_6$ 、 HPF_6 および $HSbF_6$ である。使用するのに適したスルホン酸の例はフルオロスルホン酸とクロロスルホン酸および以下に具体的に述べたスルホン酸である。

アニオンの好ましいグループは、一般式を有する酸のアニオンである。



この式において、Xは硫黄または塩素を表わし、そしてXが塩素である場合、R⁷は酸素を表わし、そしてXが硫黄である場合、R⁷はOH基または随意に置換された炭化水素基を表わす。

本発明方法において前述の酸を使用するとき、その酸のアニオンは非配位性とみなすことができる。アニオンは、好ましくは酸そのものの形で使用されるが、或条件の下では塩、例えばAgBF₄、AgSbF₆またはAg-p-トルエンスルホネートの形でそれを使用することもできる。第Ⅳ族金属化合物のアニオンがその塩のアニオンによって必ず交換できることがその要点になっている。

一般式Iを有する酸において、R⁷によって表わされる随意に置換された炭化水素基は、好ましくは1-30個、特に1-4個の炭素原子を有す

る例はプロピレン、ブチレン-1、ブチレン-2、イソブチレン、ペンテン異性体、ヘキセン、オクテンおよびドデセン、シクロオクテンおよびシクロドデセンであり、エチレンが最も好ましい。その他のアルケン状不飽和炭化水素の例はスチレン、α-メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、これらの酸のアルキルエステルおよび2個の不飽和基が共役していないジアルケンである。

パラジウム、ニッケルまたはコバルトの化合物のうち、その最初のが好ましく、そして本発明方法は以下パラジウム化合物についてさらに詳しく説明される。しかしながら、これは限定と考えるべきでなく、コバルトまたはニッケルの化合物も同等に使用することができる。

パラジウム化合物の量は臨界的でなく、好ましくは、重合すべき炭化水素1モル当り10⁻⁸ないし10⁻¹モルの量のパラジウム化合物が使用される。アルケン状不飽和炭化水素対一酸化炭素のモル比は一般に5:95ないし95:5、好ましくは1:5ないし5:1である。

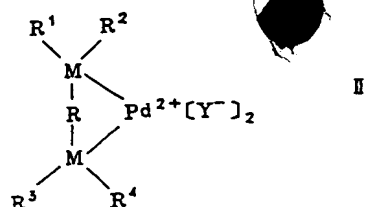
るアルキル基、アリー、アラルキル基またはアルカール基である。炭化水素基は、例えばハロゲン原子、特に弗素原子で置換されていてもよい。一般式Iを有する好適な酸の例は過塩素酸、硫酸、2-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、p-トルエンスルホン酸およびトリフルオルメタンスルホン酸であり、最後の2つの酸が最も好ましい。一般式Iを有する酸はまた例えばアンバーライト(Amberlite) 252Hのようなスルホン酸基を含むイオン交換体であり得る。その場合、炭化水素基R⁷はスルホン酸基で置換された重合体の炭化水素基、例えばポリスチレン基である。

pKa < 2である酸のアニオンは、好ましくは、第Ⅵ族金属の1グラム原子当り0.01-150、特に0.1-100、そして最も好ましくは1-50当量の量で反応混合物中に存在する。上記のpKaは水溶液中、18℃において測定される。

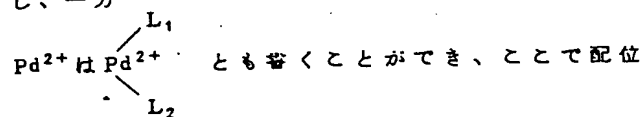
アルケン状不飽和炭化水素は一般に2-30個好ましくは2-12個の炭素原子を有するアルケンまたはシクロアルケンである。好適なアルケン

均質および不均質なパラジウム化合物のどちらも使用することができ、均質系が好ましい。好適なパラジウム化合物はパラジウムと、例えば硝酸、硫酸または12個以下の炭素原子を有するアルカノン酸との塩である。ハロゲン化水素酸の塩も理論的には使用できるけれども、そのハロゲンイオンが腐食作用を有するという欠点を有する。パラジウムのカルボン酸塩、特に酢酸パラジウムは好ましく使用される触媒化合物であり、さらにパラジウムアセチルアセトネートも使用することができる。炭素の上に担持されたパラジウムおよびイオン交換体、例えばスルホン酸基を含むイオン交換体、と結合しているパラジウムは好適な不均質パラジウム化合物の例である。

二配位子の中で、立体障害を示す置換基が存在すべきでないと言われている場合、これは次の一般式IIを有する錯体化合物の生成を妨げることができる置換基が存在しないことを意味している。



この式において、Yは非配位性のアニオンを表わし、一方



とも書くことができ、ここで配位子L₁およびL₂は弱く配位した溶剤配位子、例えばアセトニトリル、メタノール、アセトンまたはアセチルアセトンであるか、または前節で述べたパラジウム化合物において使用される配位子に相当している。

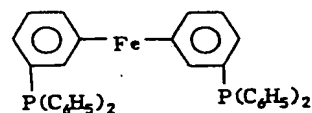
二座配位子において、Mは好ましくは炭である。炭化水素基R¹、R²、R³およびR⁴は一般に2ないし8個、好ましくは6ないし14個の炭素原子を含んでいる。アリール基、特にフェニル基が最

も適している。好ましい炭基-Rは式

$\text{--CR}^5\text{R}^6\text{--}$ を有する架橋基であり、その式においてR⁵およびR⁶は水素原子または立体障害を起こさない炭化水素基であり、そしてnは少なくとも2の数、最も好ましくは2、3または4である。置換基R⁵およびR⁶は好ましくは水素原子である。架橋基Rはまた環状構造、例えば芳香族基または脂環式基の一部を構成することができ、架橋中の炭素と炭素との結合は飽和していても、また不飽和でもよく、そして架橋またはその架橋に取り付いている環式基または非環式基において、両方の原子Mを結び付けている架橋中に存在しなければならない2個の炭素原子以外の炭素原子の代りに、1個または2個以上のヘテロ原子、例えば硫黄、酸素、鉄または窒素を使用することができる。

好適な二座配位子の例は次のとおりである。

- 1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパン、
- 1,4-ジ(ジフェニルホスフィン)ブタン、
- 2,3-ジメチル-1,4-ジ(ジフェニルホスフィン)ブタン、



- 1,5-ジ(メチルフェニルホスフィン)ペンタン、
 - 1,4-ジ(シクロヘキシルホスフィン)ブタン、
 - 1,5-ジ(ジナフチルホスフィン)ペンタン、
 - 1,3-ジ(ジ-p-トリルホスフィン)プロパン、
 - 1,4-ジ(ジ-p-メトキシフェニルホスフィン)プロパン、
 - 1,2-ジ(ジフェニルホスフィン)エテン、
 - 2,3-ジ(ジフェニルホスフィン)ブテン-2、
 - 1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)-2-オキサプロパン、
 - 2-メチル, 2-(メチルジフェニルホスフィン)-1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパン、
 - 0,0'-ジ(ジフェニルホスフィン)ビフェニル、
 - 1,2-ジ(ジフェニルホスフィン)ベンゼン、
 - 2,3-ジ(ジフェニルホスフィン)ナフタレン、
 - 1,2-ジ(ジフェニルホスフィン)シクロヘキサジエン、
 - 2,2-ジメチル-4,5-ジ(ジフェニルホスフィン)ジオキソラン
- および

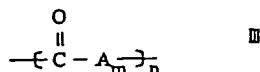
二座配位子はパラジウム化合物に対して広範囲に変化できる量で、例えばパラジウム化合物/モル当り0.1ないし10モルの量で使用することができ、好ましい量はパラジウム化合物/モル当り0.33-3モルである。コバルトまたはニッケルの化合物を使用する場合、使用量はこれよりも若干多く、したがって好ましい量は第VIII族金属化合物/モル当り5-20モルである。

製造しようとする重合体の分子量を調整するため、触媒の調製中二座配位子に加えて、1種または2種以上の一座配位子を使用することもできる。好適な一座配位子は特にトリアリールホスフィン、例えばトリフェニルホスフィンおよびトリナフチルホスフィンである。第VIII族金属化合物に対して過剰の一座配位子を使用することが推奨される。

その好ましい量は第Ⅷ族金属化合物に対して10:1ないし60:1の範囲にある。

本発明方法において一酸化炭素は純粋な形で使用するかまたは不活性ガス、例えば窒素、貴ガスまたは二酸化炭素で希釈することができる。60容量多を越える水素の存在は希望する重合体の分子量を著しく低下させるので一般に望ましくない。

本発明の重合方法は好ましくは20-200℃、特に50-150℃の温度において遂行され、そして全圧は好ましくは1-100、特に20-75バールゲージ圧の間で変化する。本方法は溶液重合法または懸濁重合法を使用するバッチ式、連続式または半連続式で遂行することができる。液体希釈剤の使用は一般に好ましく、低級アルコール、エーテル、グリコールおよびグリコールエーテルは好適な希釈剤である。得られた重合体は一般に次の式によって特徴づけられる純粋の共重合体である。



はパラジウムの回収の必要性を排除し、これらは主要な経済的利益を意味する。

以下に、幾つかの実施例によって本発明方法を説明する。

実施例1

磁気的に撹拌された250mlのオートクレープにメタノール50ml、酢酸パラジウム0.1ミリモル、1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパン0.15ミリモルおよびp-トルエンスルホン酸2ミリモルを装入した。オートクレープに一酸化炭素をフラッシュし、20バールの圧力のエチレンおよび30バールの圧力の一酸化炭素を満たし、密閉し、そして一定の時間一定温度に加熱した。反応が終了した後重合体の収量を測定し、毎時パラジウム/g当りの重合体のグラム数を算出した。存在する末端基と平均分子量を測定するために核磁気共鳴分析も実施した。この実験(試験1)の結果を第1表に示す。

比較のため試験1aと1bを実施し、試験1aでは、酢酸パラジウム0.1ミリモル、トリフェニル

この式においてmは1より小さい数、例えば1ないし6であり、Aは飽和炭化水素基に転化される「単量体」単位であり、そしてnは2, 3またはより好ましくは10よりも大きい数、例えば3,000, 6000 またはさらに大きい数である。

1種の「単量体」Aの代りに、2種の異なる「単量体」、例えばエチレンとスチレン、エチレンとアクリル酸、ニチレンと酢酸ビニル、エチレンとブチレン-1、プロピレンとメタクリル酸メチル、ブチレン-1とアクリル酸、等が存在することもできる。重合体の末端基として、試中、次の基、すなわち希釈剤としてメタノールを使用する場合-CH₂-CH₃、 $\text{---}\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---}\text{OCH}_3 \end{array}$ 、エチレングリコールを使用する場合

$\text{---}\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---}\text{OC}_2\text{H}_4 \end{array}\text{---OH}$ 、水を使用する場合 $\text{---}\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---}\text{OH} \end{array}$ 、そしてカルボン酸を使用する場合 $\text{---}\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---}\text{O} \end{array}\text{---}\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---}\text{R} \end{array}$ を得ることができる。触媒の活性は非常に高くできるので、得られた共重合体から触媒の残渣を除く必要はない。このことは共重合体の精製および/または

ルホスフィン(一座配位子)3ミリモルおよびp-トルエンスルホン酸2ミリモルを反応させて得た触媒系を使用した。試験1bの触媒系は、p-トルエンスルホン酸を使用しないで、酢酸パラジウム0.1ミリモルと1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパン0.15ミリモルを反応させて得られた。

さらに比較のために試験1cと1dを実施し、試験1cにおいては酸としてp-トルエンスルホン酸の代りに2ミリモルの硝酸を使用し、そして試験1dでは酸として2ミリモルの塩化水素を使用した。

試験2においては、触媒系を調製するために、プロパン誘導体の代りに1,4-ジ(ジフェニルホスフィン)ブタンを使用した。その他の種々の条件は第1表に示されており、その他の点については試験1の条件と比較して条件を変化させなかった。

試験3においては、試験1と同じ触媒を使用した。30バールの一酸化炭素、20バールのエ

チレンおよび10バールの水素でオートクレーブを満した。

試験4においては、メタノールの代りに50mlのジグライム(diglyme)を使用して試験1を繰り返した。

試験5においては、p-トルエンスルホン酸の代りに2ミリモルの HBF_4 を使用した。

試験6においては、さらに3ミリモルのトリフェニルホスフィンが存在させて試験1を繰り返した。

試験7においては、反応媒体としてジエチレングリコールを使用すると共に再び試験2の触媒系を使用した。

試験8においては、試験1の触媒系を使用し、反応媒体は今や1,4-ブタンジオールであり、そして分圧は一酸化炭素40バールおよびエチレン10バールに達した。

試験9においては、第1表に示された条件下で反応媒体としてエチレングリコールを使用したことを除いて、試験1を繰り返した。

モル、1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパン1.5ミリモルおよびp-トルエンスルホン酸2ミリモルを反応させることによって触媒が得られた。重合中の反応媒体は50mlのメタノールであった。

試験17においては、酢酸コバルト0.12ミリモル、1,4-ジ(ジフェニルホスフィン)ブタン1.5ミリモルおよびp-トルエンスルホン酸2ミリモルを反応させることによって触媒が得られた。この場合にもまた反応媒体として50mlのメタノールを使用した。

(以下余白)

試験10においては、反応媒体としてエチレングリコールを使用して試験2を繰り返した。

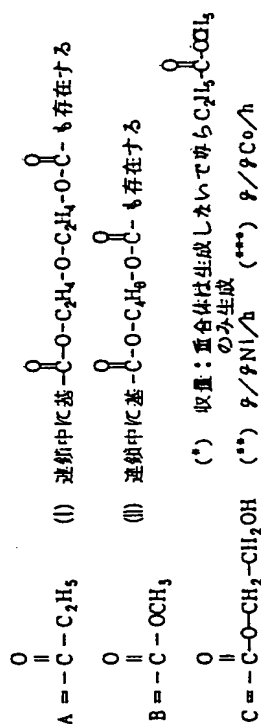
試験11-15においては、最初に $\text{PdCl}_2 + \text{AgBF}_4 \rightarrow \text{Pd}(\text{BF}_4)_2 + \text{AgCl} \downarrow$ の反応を成し遂げ、次いでアセトニトリル溶剤中で0.5ミリモルの $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ を0.5ミリモルの1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパンと反応させることによって得られた錯体を使用した。試験12と14では酸を加えないで錯体を使用し、試験11, 13および15では0.1ミリモルの錯体に2ミリモルの HBF_4 を加えた。

試験11および12では反応媒体として50mlのメタノールを使用し、試験13では50mlのエチレングリコールを使用し、そして試験14および15では50mlのジグライムを使用した。分圧は、試験11, 12および13においては一酸化炭素30バールとエチレン20バールであり、試験14および15では一酸化炭素20バール、エチレン20バールおよび水素20バールであった。

試験16においては、酢酸ニッケル0.12ミリ

第 1 表

試験	T(°C)	時間 (時間)	収量 g/g/h	(MW) _n	末端基 (%)
1	135	0.25	3000	2600	A(71), B(29)
1a	135	0.25	- (*)	-	-
1b	135	15	- (*)	-	-
1c	135	5	10	-	-
1d	135	5	10	-	-
2	110	0.16	4800	1800	A(49), B(51)
3	135	0.16	6000	1400	A(92), B(8)
4	135	1.5	700	2000	A(100)
5	110	0.25	5000	-	-
6	135	1	1000	250	A(50), B(50)
7	120	5	1200	2000	A(100), (1)
8	115	5	650	1500	A(100), (II)
9	115	5	520	2150	A(88), C(12)
10	80	5	200	15000	A(100)
11	100	5	600	7500	A(62), B(38)
12	100	5	300	860	A(56), B(44)
13	110	5	250	3050	A(75), C(25)
14	85	5	100	30000	A(100)
15	70	5	200	30000	A(100)
16	135	5	100 (**)	150	A(83), B(17)
17	135	5	60 (***)	-	-



実施例 II

アセトニトリル溶剤中で塩化パラジウムと p-トルエンスルホン酸の銀塩とを反応させて式 $Pd(CH_3-CN)_2(O_3S-C_6H_4-CH_3)_2$ に相当する錯体化合物を生成させた。

この錯体 0.1 ミリモルを種々の二座ホスフィン配位子と合体させ、各々の場合二座配位子 0.1 ミリモルに付き 0.1 ミリモルのホスフィンを使用した。

メタノール/50 ml 中 84℃、全圧 4.5 バールおよびパラジウム濃度 0.1 ミリモルにおいてエチレンと一酸化炭素とを共重合させた。一酸化炭素対エチレンの容量装入比は 1:1 であり、これは 2:1 (CO:C₂H₄) のガスキャップ比 (gas cap ratio) に相当している。

使用した配位子は次のとおりであった。

試験 18: 1,2-ジ(ジフェニルホスフィン)エタン

試験 19: 1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパン

試験 20: 1,4-ジ(ジフェニルホスフィン)ブタン

試験 21: 1,2-ジ(ジフェニルホスフィン)ベンゼン

試験 22: 2-メチル, 2-(メチルジフェニルホスフィン)-1,3-ジ(ジフェニルホスフィン)プロパン。

最後の化合物、すなわち $CH_3-C-(CH_2-P(C_6H_5)_2)_3$ は、三官能性であるけれども、それは 3 個の銅原子のうちの 2 個だけが錯体化合物中でパラジウム原子と配位できるから本発明に関しては二座配位子とみなされる。

重合試験の結果を第 II 表に示す。

第 II 表

試験	時間(時間)	収量 g/g/h
18	3.1	206
19	1.1	1657
20	3.0	570
21	1.75	544
22	3.0	2412